

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-266876
(P2001-266876A)

(43)公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-77846(P2000-77846)

(22)出願日 平成12年3月15日(2000.3.15)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(71)出願人 000230607
日本化学産業株式会社
東京都台東区下谷2丁目20番5号
(72)発明者 山平 隆幸
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内
(74)代理人 100067736
弁理士 小池 晃 (外2名)

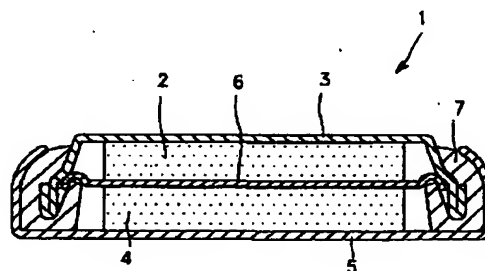
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質電池、並びにそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高容量を実現し、高温環境下での保存特性に優れる。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。)で表される化合物を含有し、上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が 2.3 g/ml 以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有し、

上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が 2.3 g/ml 以上であることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 正極活物質を有する正極と、

負極活物質を有する負極と、

上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、

上記正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有し、

上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が 2.3 g/ml 以上であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有する正極活物質を製造するに際し、

ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を得る共沈工程と、

上記共沈工程で得られた共沈水酸化物に、アルミニウム化合物及び水酸化リチウムを混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた前駆体を焼成する焼成工程とを有し、

上記混合工程で用いる上記アルミニウム化合物は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項4】 上記焼成工程後に、分級することを特徴とする請求項3記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有する非水電解質の製造方法において、

上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を製造するに際し、

ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を得る共沈工程と、

上記共沈工程で得られた共沈水酸化物に、アルミニウム

化合物及び水酸化リチウムを混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた前駆体を焼成する焼成工程とを有し、

上記混合工程で用いる上記アルミニウム化合物は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項6】 上記焼成工程後に、分級することを特徴とする請求項5記載の非水電解質電池の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に搭載される二次電池の要求が強まっている。従来、一般用途の二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。これらの電池は放電電位が低く、エネルギー密度の点では十分満足できる特性とはいえなかった。

【0003】 近年、軽量で高いエネルギー密度を有し、自己放電も少ないという優れた特性を有することから、非水電解質電池の研究・開発が盛んに行われている。特に、負極活物質にリチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを可逆的にドーブ/脱ドーブすることのできる材料を用いた非水電解質二次電池の普及が著しい。この非水電解質二次電池は、電池電圧が高く、自己放電も少なく、優れた充放電サイクル特性を示す。

【0004】 このような優れた特性を示すことから、非水電解質二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン等の携帯情報端末に搭載される電源としての需要を伸ばしている。

【0005】 ところで、近年需要が伸びているノート型パソコンにおいては、中央演算装置の高速化に比例して中央演算装置の発熱量も増大しており、ノート型パソコン内部の温度上昇を引き起こしている。このため、搭載される電池は、高温環境下に長時間さらされることになる。したがって、非水電解質二次電池に対しては、高容量及び高電池電圧を実現するとともに、このような高温環境下での使用に耐えうる性能が要求されている。

【0006】 現在、対リチウム電位で 4 V の電位を有する正極活物質として、 LiCoO_2 が広く実用化されている。この LiCoO_2 は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0007】 しかしながら、 Co は地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、コストが高くつくほか、安定供給が難しいという問題がある。そのため、 LiCoO

$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ (ただし、Mは遷移金属Co、B、Al、Ga、Inのうち少なくとも一種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 1.0$ である。)を正極活物質として用いる手法が検討されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ は、高温環境下において使用した場合に、十分な保存特性を得られないといった問題があった。

【0009】そこで、合成後のリチウム複合酸化物中に不純物として含まれる水酸化リチウムを、最小限の水で水洗・乾燥することにより除去する方法が、特開平6-342657号公報において提案されている。しかし、水洗は処理が複雑であり、再乾燥が必要である等の理由から、上述の手法は工業化することが困難である。さらに、特開平8-138649号公報に開示されるように、リチウム複合酸化物は、雰囲気中の水分に対して不安定であり、分解しやすい性質を有している。このため、特開平6-342657号公報に記載された実施例に基づいて正極活物質を作製したとき、作製された正極活物質を用いた非水電解質電池は、電池特性の劣化が大きいことが予想される。

【0010】そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、電池に用いられたとき高容量を実現し、高温環境下での保存特性に優れた正極活物質及びその正極活物質を用いた非水電解質電池、並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明にかかる正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。)で表される化合物を含有し、上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が 2.3 g/ml 以上であることを特徴とする。

【0012】以上のように構成された正極活物質では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ が、ニッケル、コバルト及びアルミニウムの元素比を適切な値とされるとともに、適切な比表面積及びタップ密度とされている。このため、この正極活物質は、結晶構造が安定化されて、非水電解質電池に用いた場合、自己放電が抑制されるとともに、高容量を実現できる。

【0013】また、上述の目的を達成するために、本発明にかかる非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有し、上記正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.$

$0.5 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。)で表される化合物を含有し、上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が 2.3 g/ml 以上であることを特徴とする。

【0014】以上のように構成された非水電解質電池では、正極活物質として用いられる $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ が、ニッケル、コバルト及びアルミニウムの元素比を適切な値とされるとともに、適切な比表面積及びタップ密度とされている。このため、この非水電解質電池は、自己放電が抑制されるとともに、高容量を実現できる。

【0015】また、上述の目的を達成するために、本発明にかかる正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。)で表される化合物を含有する正極活物質を製造するに際し、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を得る共沈工程と、上記共沈工程で得られた共沈水酸化物に、アルミニウム化合物及び水酸化リチウムを混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた前駆体を、焼成する焼成工程とを有し、上記混合工程で用いる上記アルミニウム化合物は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0016】以上のような正極活物質の製造方法では、出発原料としてニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を用い、混合工程において平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム化合物を用いている。このため、焼成工程における反応性が良好となり、安定な結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を品質良く得ることができる。

【0017】また、上述の目的を達成するために、本発明にかかる非水電解質電池の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。)で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在された電解質とを有する非水電解質の製造方法において、上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を製造するに際し、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を得る共沈工程と、上記共沈工程で得られた共沈水酸化物に、アルミニウム化合物及び水酸化リチウムを混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた前駆体を焼成する焼成工程とを有し、上記混合工程で用いる上記アルミニウム化合物は、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0018】以上のような非水電解質電池の製造方法で

10

20

30

40

50

は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の出発原料としてニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を用い、混合工程において平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム化合物を用いている。このため、焼成工程における反応性が良好となり、安定な結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を品質良く得ることができる。したがって、この $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を正極活物質として用いることで、自己放電が抑制され、高容量を実現した非水電解質電池を作製できる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる正極活物質及び非水電解質電池、並びにそれらの製造方法の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0020】本発明において、正極活物質は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ （ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。）で表される化合物を含有している。上記 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、ニッケル及びコバルトの少なくとも一部がアルミニウムによって置換され、ニッケル、コバルト及びアルミニウムの元素比を上述の範囲内に規定されている。このように、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、ニッケルとコバルトとのリチウム複合酸化物中に、適量のアルミニウムが固溶されている。このため、充電時においてリチウムが引き抜かれた状態であっても、比較的安定な結晶構造を保つことができる。したがって、例えば非水電解質電池の正極活物質として用いられた場合に、高温下での自己放電が抑制されて、高温環境下での保存特性が優れたものとなる。 $y+z$ が 0.98 を上回る場合、すなわち化合物中のアルミニウムが少量である場合、高い放電容量を有するものの、充電時の結晶構造が不安定となるため、高温環境下での保存特性が劣化してしまう。一方、 $y+z$ が 0.85 未満である場合、すなわち化合物中のアルミニウムが過剰である場合、充放電容量の低下を引き起こしてしまう。

【0021】また、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、比表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、タップ密度が $2.3\text{g}/\text{ml}$ 以上であるような物性値を有しているため、放電容量の向上を図ることができる。一方、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の比表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g}$ を上回り、タップ密度が $2.3\text{g}/\text{ml}$ 未満であると、放電容量の低下を引き起こしてしまう。

【0022】また、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満である場合、電極当たりの活物質密度が低下し、放電容量の低下を引き起こす虞がある。また、平均粒径が $20\mu\text{m}$ を上回る場合、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を工業的に製造する際

の歩留まりが低下する虞がある。

【0023】つぎに、上述したような $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の製造方法について説明する。

【0024】本実施の形態において、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を合成するには、まず、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を合成する。この共沈水酸化物は、例えば硫酸ニッケル及び硫酸コバルトを所定の配合にて溶解し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を混合することによって得られる。

【0025】次に、この共沈水酸化物を乾燥させ、所定の配合にてアルミニウム化合物を添加し、攪拌、混合する。さらに、所定の配合にて水酸化リチウムを添加し、攪拌、混合することにより、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の前駆体とする。

【0026】ここでアルミニウム化合物としては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるものを用いる。平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることで、引き続き焼成工程においてアルミニウムを十分に固溶させることができ、反応性を良好なものとすることができる。平均粒径が $10\mu\text{m}$ を上回ると、アルミニウムの固溶が不十分となり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ とともに不純物を発生してしまう。具体的なアルミニウム化合物として、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を用いることができる。しかしながら、焼成時に発生する分解ガスを考慮すると、アルミニウム化合物として水酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムを用いることが好ましい。特に、アルミニウム化合物として極めて平均粒径の小さい酸化アルミニウムを用いることで、優れた品質の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を合成できる。

【0027】次に、上述の前駆体を、酸素存在雰囲気下にて、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ が得られる。

【0028】次に、分級することにより、得られた $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の平均粒径を調整する。このとき、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内で調整することが好ましい。

【0029】上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を合成するに際し、出発原料としてニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を用い、混合工程において平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下とされているアルミニウム化合物を用いている。このため、焼成工程における反応性が良好となり、アルミニウムを十分に固溶させることができる。したがって、安定な結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を品質良く合成できる。

【0030】なお、上述したような $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$

$(1-y-z)$ O_2 の分級を $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ の合成後に行ったが、本発明はこれに限定されるものではなく、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物の段階で分級し、所定の平均物性値を有する $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ とすることもできる。

【0031】 つぎに、上述のような $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ を正極活物質として用いた非水電解質電池の構成について、図1を用いて説明する。

【0032】 この非水電解質電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガasket7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0033】 負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えば銅箔等が用いられる。

【0034】 リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

【0035】 負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0036】 負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解質電池1の外部負極となる。

【0037】 正極4は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。この非水電解質電池1では、正極活物質として、上述した一般式 $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有している。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0038】 正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解質電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0039】 正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解質電池1の外部正極となる。

【0040】 セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄い

ことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50 \mu m$ 以下が適当である。

【0041】 絶縁ガasket7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガasket7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0042】 非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0043】 非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0044】 また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0045】 上述のように、この非水電解質電池1は、正極活物質として、一般式 $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ であり、 $0.05 \leq z \leq 0.18$ であり、 $0.85 \leq y+z \leq 0.98$ である。) で表される化合物を含有している。このため、充電時に、正極においてリチウムが引き抜かれた状態であっても、 $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ は比較的安定な結晶構造を保つことができる。したがって、この非水電解質電池1は、高温下での自己放電が抑制されて、高温環境下での保存特性が優れたものとなる。

【0046】 そして、以上のようにして得られた $Li_xNi_yCo_zAl_{(1-y-z)}O_2$ を正極活物質として用いた非水電解質電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0047】 負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質とな

る金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

【0048】正極4としては、まず、正極活物質となる $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ とグラファイト等の導電剤と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0049】非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0050】そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解質電池1が完成する。

【0051】上述したような非水電解質電池の製造方法では、出発原料としてニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を用い、混合工程において平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下とされているアルミニウム化合物を用いて合成された $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を正極活物質として用いている。したがって、作製された非水電解質電池1は、高温下での自己放電が抑制されて優れた高温保存特性を有するとともに、高い放電容量を実現できる。

【0052】上述したような本実施の形態にかかる非水電解質電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0053】なお、上述した実施の形態では、非水電解質として、電解質塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた非水電解質電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0054】

【実施例】本発明の効果を調べるべく、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を合成した。そして、得られた $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した。

【0055】まず、負極に金属リチウムを用い、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ に含まれるニッケル、コバルト及びアルミニウムの比率について検討した。

【0056】〈実施例1〉まず、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ で表される複合リチウム酸化物を合成した。

【0057】硫酸ニッケルと硫酸コバルトとを所定の配

合にて溶解し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を得た。なお、この共沈水酸化物の平均粒径は $10\mu\text{m}$ であった。

【0058】次に、この共沈水酸化物を乾燥させ、アルミニウム化合物として水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を添加し、攪拌、混合した。なお、この水酸化アルミニウムは、平均粒径を $5\mu\text{m}$ とし、最大粒径を $10\mu\text{m}$ 以下となるように予め調整してある。また、このときのニッケル、コバルト及びアルミニウムの添加量は、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:15:5$ となるように調製した。

【0059】次に、上述の共沈水酸化物と水酸化アルミニウムとの混合物に水酸化リチウム一水塩を混合し、前駆体とした。このとき、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、リチウム：(ニッケル+コバルト+アルミニウム) = 1:1 となるように調製した。

【0060】次に、この前駆体を、酸素雰囲気中、 800°C にて5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ なる組成で表される複合リチウム酸化物を得た。この複合リチウム酸化物について粉末X線回折を行った結果、未反応の水酸化物及びアルミニウムリチウム等の不純物のピークは認められず、 LiNiO_2 に準拠した均一層の化合物が合成されたことがわかった。

【0061】そして、上述のようにして得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0062】まず、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を91重量%と、導電剤としてグラファイトKS-15を6重量%と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを3重量%とを混合して正極合剤とした。この正極合剤をN-メチルピロリドンに溶解させ、スラリー状として 100°C にて乾燥させた。これを粉末化し、 $\phi 15.5\text{mm}$ 、電極密度を 3.2g/ml とし、成型し、電極厚みを 0.3mm とし、正極を作製した。

【0063】また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0064】また、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比率が20:80となるように調製した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.5mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0065】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、CR2025に準拠したコイン型の電池を作製した。

【0066】〈実施例2〉複合リチウム酸化物を合成す

るに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=85:10:5$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0067】〈実施例3〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=90:5:5$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0068】〈実施例4〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=75:15:10$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0069】〈実施例5〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=70:15:15$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0070】〈実施例6〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:17:3$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0071】〈実施例7〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:18:2$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0072】〈実施例8〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=65:15:20$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0073】〈実施例9〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=65:30:5$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0074】〈実施例10〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=70:10:20$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0075】〈実施例11〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:19:1$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0076】〈比較例1〉複合リチウム酸化物を合成するに際して、水酸化アルミニウムを添加せずに、合成後の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の元素比率が、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=95:5:0$ となるように調製した。そして、得られた $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0077】以上のように作製された電池について、充電を4.2Vまで、1mAにて行い、放電を3.0Vまで、1mAにて行い、初期充電容量及び初期放電容量を測定した。

【0078】また、作製された電池の高温保存特性を評価した。まず、作製された電池を4.2Vの充電状態にて60℃の高温環境下に10日間保存した。次に、保存後の電池に対して充放電サイクルを5回繰り返し、充放電サイクルの一回ごとの放電容量を測定した。測定された放電容量のうち、最も高い値を示した放電容量を回復容量とし、初期放電容量に対する回復容量の割合を、回復率として百分率で表した。回復率の値が高いものほど、高温保存特性に優れていることを示す。結果を、表1に示す。

【0079】

【表1】

| | 正極活物質 | 配合比率 Ni:Co:Al | Al化合物 平均粒径(μm) | 初期放電容量 充電/放電(mAh/g) | 回復率 (%) |
|-------|---|------------------|--------------------------------|------------------------|------------|
| 実施例1 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 5 | 205/175 | 96 |
| 実施例2 | $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 85:10:5 | 5 | 210/185 | 95 |
| 実施例3 | $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 90:5:5 | 5 | 215/190 | 93 |
| 実施例4 | $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ | 75:15:10 | 5 | 200/170 | 96 |
| 実施例5 | $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ | 70:15:15 | 5 | 195/165 | 97 |
| 実施例6 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ | 80:17:3 | 5 | 205/180 | 90 |
| 実施例7 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ | 80:18:2 | 5 | 205/185 | 88 |
| 実施例8 | $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ | 65:15:20 | 5 | 180/150 | 98 |
| 実施例9 | $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 65:30:5 | 5 | 180/150 | 95 |
| 実施例10 | $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ | 70:10:20 | 5 | 195/140 | 98 |
| 実施例11 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ | 80:19:1 | 5 | 210/190 | 80 |
| 比較例1 | $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ | 95:5:0 | — | 220/200 | 65 |

【0080】表1の結果からも明らかなように、アルミニウム化合物として水酸化アルミニウムを添加された実施例1～実施例11は、比較例1に比べて、優れた回復率を示した。

【0081】特に、ニッケル、コバルト及びアルミニウムの配合比率が適正な値とされた実施例1～実施例7は、高い充放電容量を実現し、回復率が高く優れた高温保存特性を示した。

【0082】一方、実施例8及び実施例9から明らかなように、ニッケルの配合比率が70未満、すなわち $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ 中の y が0.7未満である場合、充放電容量の劣化を引き起こしていた。

【0083】また、実施例10及び実施例11から明らかなように、アルミニウム化合物の添加量が少ないほど充放電容量が向上するものの、高温保存特性の劣化が著しいことがわかった。

【0084】つぎに、アルミニウム化合物の平均粒径について検討した。

【0085】〈実施例12〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として酸化アルミニウムを用い、この添加した酸化アルミニウムの平均粒径が、 $0.02\mu\text{m}$ であるものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0086】〈実施例13〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物とし *

＊酸化アルミニウムを用い、この添加した酸化アルミニウムの平均粒径が、 $1\mu\text{m}$ であるものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0087】〈実施例14〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として酸化アルミニウムを用い、この添加した酸化アルミニウムの平均粒径が、 $10\mu\text{m}$ であるものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0088】〈実施例15〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として酸化アルミニウムを用い、この添加した酸化アルミニウムの平均粒径が、 $15\mu\text{m}$ であるものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0089】〈実施例16〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として酸化アルミニウムを用い、この添加した酸化アルミニウムの平均粒径が、 $20\mu\text{m}$ であるものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0090】以上のように作製された実施例12～実施例16の電池について、実施例1～実施例11及び比較例1と同様にして初期充放電容量及び高温保存特性を評価した。結果を表2に示す。

【0091】

【表2】

| | 正極活物質 | 配合比率 Ni:Co:Al | Al化合物 平均粒径(μm) | 初期放電容量 充電/放電(mAh/g) | 回復率 (%) |
|-------|---|------------------|--------------------------------|------------------------|------------|
| 実施例12 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 0.02 | 205/185 | 97 |
| 実施例13 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 1 | 205/180 | 96 |
| 実施例14 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 10 | 205/175 | 95 |
| 実施例15 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 15 | 205/185 | 92 |
| 実施例16 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 20 | 205/160 | 90 |

【0092】表2の結果からも明らかなように、アルミニウム化合物の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である実施例12、実施例13及び実施例14は、充放電容量及び回復率のいずれも優れた値を示した。

【0093】特に、実施例12のように、平均粒径の極めて小さい酸化アルミニウムを用いると、高放電容量及び優れた高温保存特性を実現できることがわかった。

【0094】一方、実施例15及び実施例16に粉末X 50

線回折を行ったところ、不純物であるアルミン酸リチウム(LiAlO_2)のメインピークが観測された。これは、アルミニウム化合物の平均粒径が大であったために、焼成工程において良好な反応が進まず、アルミニウムの固溶が不十分であったためと推測される。したがって、アルミニウム化合物の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいとわかった。

【0095】つぎに、アルミニウム化合物の材料を検討

した。

【0096】〈実施例17〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として酸化アルミニウムを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0097】〈実施例18〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として硫酸アルミニウムを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0098】〈実施例19〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として硝酸アルミニウムを用いたこと以外は、実施例1と同様

*様にして電池を作製した。

【0099】〈実施例20〉 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成するに際して、アルミニウム化合物として塩化アルミニウムを用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0100】以上のように作製された実施例17～実施例20の電池について、実施例1～実施例11及び比較例1と同様にして充放電容量及び高温保存特性を評価した。実施例1の評価を併せて、結果を表3に示す。

【0101】

【表3】

| | 正極活物質 | 配合比率 Ni:Co:Al | Al化合物 | 初期放電容量 充電/放電(mAh/g) | 回復率 (%) |
|-------|---|------------------|-----------|------------------------|------------|
| 実施例17 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 酸化アルミニウム | 205/178 | 95 |
| 実施例18 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 硫酸アルミニウム | 205/170 | 95 |
| 実施例19 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 硝酸アルミニウム | 205/180 | 95 |
| 実施例20 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 塩化アルミニウム | 205/175 | 95 |
| 実施例1 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 80:15:5 | 水酸化アルミニウム | 205/175 | 96 |

【0102】表3の結果からも明らかなように、アルミニウム化合物としては、上述の5種類から選ばれるものであれば、いかなるアルミニウム化合物を用いたとしても、高い充放電容量及び優れた高温保存特性を実現できる $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を得られることがわかった。

【0103】中でも、水酸化アルミニウム及び酸化アルミニウムは、焼成工程における有害な分解ガスの発生が少ないため、特に好ましいことがわかった。

【0104】つぎに、実施例1において合成された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用い、負極にリチウムをドープ、脱ドープ可能な炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池を作製した。

【0105】〈実施例21〉まず、実施例1と同様にして作製された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いて、正極を作製した。この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこの正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、得られたスラリー状の正極合剤を、正極集電体である厚さ30 μm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。なお、この正極は、幅が39.5mm、長さが300mm、厚さが0.18mmの板状であった。また、この正極の端部には、アルミニウムからなる正極リードを溶接によって取り付け

このスラリーを負極集電体である厚さ10 μm の帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。上記黒鉛粉末は、ピッチコークスを3000℃で黒鉛化したものであり、日本学術振興会法に準じて求めた(002)面間隔が0.3354nmであり、c軸結晶子厚みが10nm以上であるような結晶構造パラメータを有していた。また、この黒鉛粉末は、平均粒径が35 μm であり、比表面積が2m²/gであり、タップ密度が0.7g/mlであった。なお、この負極は、幅が41.5mm、長さが300mm、厚さが0.18mmの板状であった。また、この負極の端部には、ニッケルからなる負極リードを溶接によって取り付けた。

【0107】次に、得られた負極及び正極を、微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して順次積層し、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体を作製した。

【0108】次に、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板を挿入し、得られた巻層体を収納した。そして、負極の集電をとるために負極リードの一端を電池缶に溶接した。また、正極の集電をとるために、正極リードの一端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続した。

【0109】次に、この電池缶の中に非水電解液を注入した。この非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比率が20:80となるように調製した混合溶媒に、 LiPF_6 を1.5mol/lの濃度で溶解させることにより調製された。

【0110】最後に、ポリプロピレン製のガスケットを介して電池缶をかしめることにより電池蓋が固定されて、外径14mm、高さ50mmの円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0111】〈比較例2〉比較例1と同様に作製された $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、実施例21と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0112】以上のように作製された実施例21及び比較例2の電池について、充電を4.2Vまで、200mAにて行い、放電を2.5Vまで、300mAにて行い、初期放電容量を測定した。

【0113】また、作製された電池の自己放電率及び高温保存特性を、以下のようにして評価した。まず、作製された電池を4.2Vの充電状態にて60℃の高温環境下に10日間保存し、保存後の放電容量を測定した。測定した放電容量より、次式にしたがって自己放電率を算*

| | 初期放電容量 (mAh/g) | 保存後容量 (mAh/g) | 自己放電率 (%) | 回復容量 (mAh/g) | 回復率 (%) |
|-------|-------------------|------------------|--------------|-----------------|------------|
| 実施例21 | 720 | 680 | 6.6 | 706 | 98 |
| 比較例2 | 800 | 610 | 23.7 | 680 | 85 |

【0116】表4の結果からも明らかなように、アルミニウム化合物として水酸化アルミニウムを添加された実施例21は、比較例2に比べて、自己放電率が極めて小さく、回復率も優れた値を示した。このように、アルミニウム化合物を添加していない場合、初期容量は大きい、高温環境下で保存したときの性能劣化が大きく、実用性に乏しいことがわかった。

【0117】つぎに、複合リチウム酸化物の物性値について、検討を行った。

【0118】〈実施例22〉まず、実施例1と同様にして $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を作製した。そして、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を、分級することにより、平均粒径が10μmであり、比表面積が0.4m²/gであり、タップ密度が2.5g/mlであるように物性値を調整した。

【0119】そして、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質として用いて、実施例21と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0120】〈実施例23〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が15μmであり、比表面積が0.3m²/gであり、タップ密度が2.6g/mlであるように物性値を調整した。

【0121】〈実施例24〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が20μmであり、比表面積が0.25m²/gであり、タップ密度が2.7g/mlであるように物性値を調整した。

【0122】〈実施例25〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が7μmであり、比表面積が0.5m²/gであり、タップ密度が2.4g/mlであるように物性値を調整した。

【0123】〈実施例26〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が5μmであり、比表面積が0.7m²/gであり、タップ密度が2.3g/mlであるように物性値を調整した。

【0124】以上のように作製された実施例22～実施例26のリチウムイオン二次電池について、電極密度及び初期放電容量を測定した。結果を、表5に示す。

【0125】〈比較例3〉比較例1と同様に作製された $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたこと以外は、実施例21と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

| | 平均粒径 (μm) | 比表面積 (m ² /g) | タップ密度 (g/ml) | 電極密度 (g/ml) | 初期放電容量 (mAh/g) |
|-------|--------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| 実施例22 | 10 | 0.4 | 2.5 | 3.1 | 720 |
| 実施例23 | 15 | 0.3 | 2.6 | 3.15 | 730 |
| 実施例24 | 20 | 0.25 | 2.7 | 3.2 | 740 |
| 実施例25 | 7 | 0.5 | 2.4 | 3.05 | 720 |
| 実施例26 | 5 | 0.7 | 2.3 | 3 | 710 |
| 比較例3 | 1 | 1 | 2 | 2.8 | 680 |

【0126】表5の結果からも明らかなように、複合リチウム酸化物の比表面積が0.7m²/g以下であり、タップ密度が2.3g/ml以上である実施例22～実

【0127】なお、上述の実施例においては、正極活物

*出した。自己放電率は、数値が小さいほど電池の自己放電が抑えられたことを表す。

【0114】自己放電率(%) = (初期放電容量 - 保存後放電容量) / 初期放電容量 × 100

次に、保存後の電池に対して充放電サイクルを5回繰り返し、充放電サイクルの一回ごとの放電容量を測定した。測定された放電容量のうち、最も高い値を示した放電容量を回復容量とし、初期放電容量に対する回復容量の割合を、回復率として百分率で表した。結果を、表4に示す。

【0115】

【表4】

※【0121】〈実施例24〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が20μmであり、比表面積が0.25m²/gであり、タップ密度が2.7g/mlであるように物性値を調整したこと以外は、実施例22と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0122】〈実施例25〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が7μmであり、比表面積が0.5m²/gであり、タップ密度が2.4g/mlであるように物性値を調整したこと以外は、実施例22と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0123】〈実施例26〉実施例1の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を分級することにより、平均粒径が5μmであり、比表面積が0.7m²/gであり、タップ密度が2.3g/mlであるように物性値を調整したこと以外は、実施例22と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0124】以上のように作製された実施例22～実施例26のリチウムイオン二次電池について、電極密度及び初期放電容量を測定した。結果を、表5に示す。

【0125】

【表5】

【0127】実施例26は、比較例3と比べて、電極密度が大きく、初期放電容量が大きいことがわかった。

【0127】なお、上述の実施例においては、正極活物

質の粒度分布、比表面積等の物性値を分級により調整したが、ニッケル及びコバルトの共沈水酸化物の段階で、分級を行い、所定の物性値とすることも可能である。

【0128】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、安定な結晶構造を有するために自己放電が抑制されるとともに、適切な比表面積及びタツプ密度とされている。したがって、非水電解質電池に用いた場合に優れた高温保存特性を有し、高容量を実現する正極活物質を提供することができる。

【0129】また、以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、正極活物質として用いられる $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ は、安定な結晶構造を有するために自己放電が抑制されるとともに、適切な比表面積及びタツプ密度とされている。したがって、優れた高温保存特性を有するとともに、高容量を実現する非水電解質電池を提供することができる。

【0130】また、以上の説明からも明らかなように、本発明の正極活物質の製造方法では、出発原料としてニッケル及びコバルトの共沈水酸化物を用い、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるアルミニウム化合物を用いているため、アルミニウムの固溶を十分に進行させることができる。このため、焼成工程における反応性が良好となり、安定な結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を品質良く合成することができる。

【0131】したがって、上述のようにして得られた $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ を正極活物質として用いることで、優れた高温保存特性を有するとともに、高容量を実現した非水電解質電池を作製できる。

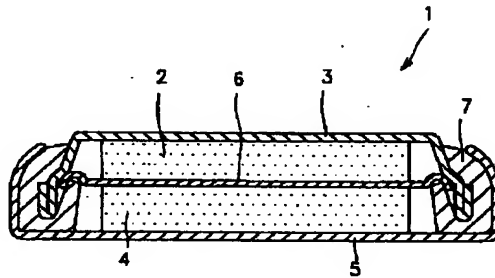
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解質電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 敦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 山本 佳克
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 鹿島 肇
東京都台東区下谷2丁目20番5号 日本化学産業株式会社内

(72)発明者 関根 雅樹
東京都台東区下谷2丁目20番5号 日本化学産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AK03 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 CJ02
CJ08 CJ11 HJ02 HJ05 HJ07
HJ09
5H050 AA08 AA10 BA17 CA08 CB12
GA02 GA10 GA11 HA02 HA05
HA07 HA09